

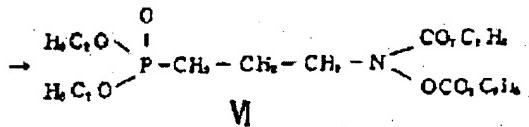
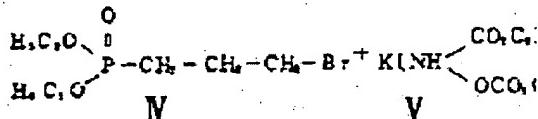
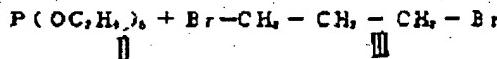
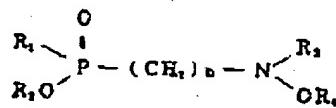
HERBICIDE

Patent number: JP61106504
Publication date: 1986-05-24
Inventor: YAMAJI TEIZO; others: 03
Applicant: TEIJIN LTD
Classification:
 - international: A01N57/02
 - european:
Application number: JP19840226873 19841030
Priority number(s):

Abstract of JP61106504

PURPOSE: To provide a herbicide containing a specific compound as a main active component, capable of killing a wide variety of weeds such as annual weeds and perennial weeds or suppressing the growth of the weeds by chlorosis, exhibiting excellent herbicidal activity and useful for the control of weeds in uncultivated land.

CONSTITUTION: The objective herbicide contains the N-substituted alkylamine phosphoric acid derivative of formula I (R1 is H, OH, lower alkyl or phenyl; R2 and R4 are H or lower alkyl; R3 is H or formyl; n is 1-5), e.g. 3-(N-formyl-N-hydroxyamino)propylphosphonic acid isopropylamine salt, etc. as an active component. The compound of formula I wherein R1 is OH, R2 and R4 are H, R3 is formyl and n is 3 can be prepared e.g. by reacting the compound of formula II with the compound of formula III by Michaelis-Aranson reaction, reacting the resultant compound of formula IV with the compound of formula V to obtain the compound of formula VI, decomposing the compound with an acid, and finally reacting with formic acid in acetic anhydride to effect the N-formylation.



⑪ 公開特許公報 (A) 昭61-106504

⑫ Int.Cl.

A 01 N 57/02

識別記号

府内整理番号

7144-4H

⑬ 公開 昭和61年(1986)5月24日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 除草剤

⑮ 特願 昭59-226873

⑯ 出願 昭59(1984)10月30日

⑰ 発明者 山路 穎三 岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社岩国工場内
 ⑰ 発明者 東 静男 岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社岩国工場内
 ⑰ 発明者 平松 俊行 岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社岩国工場内
 ⑰ 発明者 市川 弥太郎 日野市旭が丘4丁目3番2号 帝人株式会社中央研究所内
 ⑰ 出願人 帝人株式会社 大阪市東区南本町1丁目11番地
 ⑰ 代理人 弁理士 前田 純博

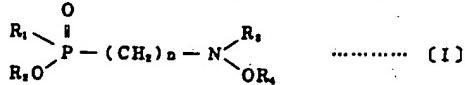
明細書

1. 発明の名称

除草剤

2. 特許請求の範囲

下記一般式(I)



但し式中 R₁は水素原子、ヒドロキシル基、低級アルキル基又はフェニル基、R₂は水素原子又は低級アルキル基、R₃は水素原子又はホルミル基、R₄は水素原子又は低級アルキル基、nは1~5の整数を示す。

で表わされる化合物を主たる活性成分として含有する除草剤。

3. 発明の詳細な説明

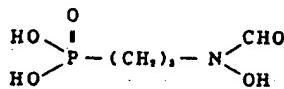
a. 農業上の利用分野

本発明は除草剤に関するものである。更に詳しくは特定のN-置換アルキルアミンリン

酸誘導体を主たる活性成分として含有する除草剤に関するものである。本発明の除草剤はこれを散布することにより一年草、多年草、細葉、広葉などの広範囲の雑草に対してクロロシスを併ない殺草又は植物の成長を抑制する作用を有している。

b. 従来技術

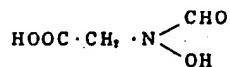
従来、本発明の除草剤の活性成分であるN-置換アルキルアミンリン酸誘導体の一部は、それ自体公知の物質である。特開昭53-40720号公報には、例えば下記式



で表わされる3-(N-ホルミル-N-ヒドロキシアミノ)プロピルホスホン酸は、例えばストレブトマイセス・ルペロムリナス、サブエスピード・インディゴフェラス ATCC 31304 の培養液中に含まれる抗生物質であつて、サルミナ・ルチア、サルモネラ・チフィーT-

287. シゲラ・フレックスネリ・テンテロバクター・クロアカエ・プロテウス・レントゲリなどの菌に対して強い抗菌活性を示すことが記載されている。

一方、下記式



で表わされる(*N*-ホルミル-*N*-ヒドロキシアミノ)酢酸はSynthetic Communication第12巻8号第601-606頁(1982)に記載された化合物であり、バクテリアの成長を抑制する作用を示すことが知られている。しかしながら、上記した如き2種の公知文献は抗菌性作用或いはバクテリアの成長抑制作用について記載しているに止まり、その他の活性について何等示唆してはいない。

そこで本発明者らは、上記公知の化合物を一部包含するか或いは構造が類似している等定の*N*-置換アルキルアミンリン酸誘導体の活性について研究を進めたところ、席くべき

て更に詳細に説明する。

前記一般式(I)において、R₁は水素原子・ヒドロキシル基・低級アルキル基又はフェニル基を示すが、以下“低級アルキル基”とは炭素数1～5のアルキル基のことを意味するものとし、該アルキル基は直鎖であつても分岐鎖のいずれであつてもよい。上記R₄としてはヒドロキシル基又は低級アルキル基であるのが好ましい。

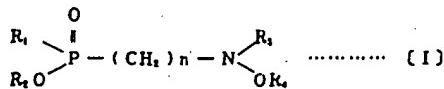
またR₁は水素原子又は低級アルキル基であり、特に水素原子が好ましい。さらにR₄は、水素原子又はホルミル基を示すが、ホルミル基の場合は、除草活性が水素原子の場合よりも強い値を示す。

またR₁は水素原子又は低級アルキル基であり、特に水素原子が有利である。nは1～5の整数、好ましくは2～4の整数である。

本発明の前記一般式(I)の化合物は、種々の反応によつて合成することができる。その一部を合成する例を示すが本発明はこれに限定

ことに植物の除草活性に劣る作用を有していることを見出し本発明に到達した。

すなわち、本発明は下記一般式(I)



但し式中、R₁は水素原子・ヒドロキシル基・低級アルキル基又はフェニル基、R₂は水素原子又は低級アルキル基、R₄は水素原子又はホルミル基、K₄は水素原子又は低級アルキル基、nは1～5の整数を示す。

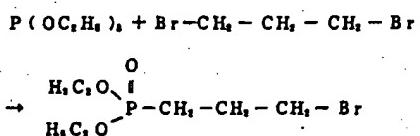
で表わされる化合物を主たる活性成分として含有する除草剤である。

かかる本発明の除草剤は、一年草の広葉及び細葉の雑草のみならず、多年草の広葉及び細葉の雑草に対して卓越した除草活性を呈しており、その適用範囲が広いので特に非農耕地の雑草の防除に有利に利用できる。

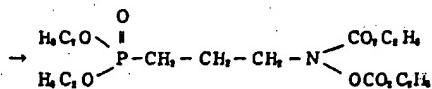
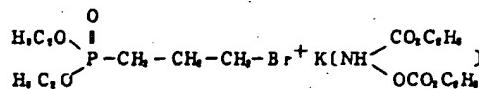
以下本発明の前記一般式(I)で表わされる*N*-置換アルキルアミンリン酸誘導体につい

されないことは云うまでもない。

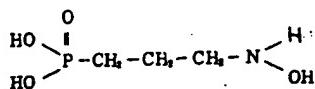
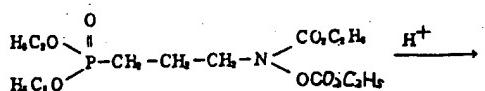
(I) Michaelis-Aranson反応によつて下記アルキルリン酸エスアルを得る。



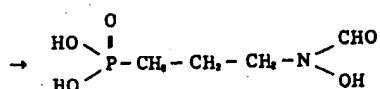
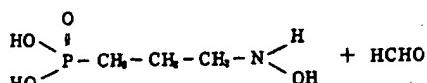
(II) 次いで上記化合物に*N*-エトキシカルボニルオキシカルバミン酸エチルのカリウム塩と反応させる。



III 次いでこれを酸分解し、*N*-ヒドロキシプロピルアミノリン酸を得る。



W さらにこれに無水酢酸中塗膜を反応させて N-ホルミル化する。



植物への適用に先立ち希釈を必要とする濃厚物を含む本発明の除草剤は少くとも 1 種の活性成分と補助薬剤とを液体もしくは固体形態で含有している。除草剤は微細に分割された粒子状固体、ペレット、溶液、分散物ある

アルキルナフタレンのスルホネート、硫酸化脂肪族アルコール、アミンあるいは酸アミド、イセチオニ酸ナトリウムの長鎖酸エステル、スルホニ酸ナトリウムのエステル、硫酸化あるいはスルホン化脂肪酸エステル、石油スルホネート、スルホン化植物油、ジ第三アセチレン性グリコール、アルキルフェノール（特にイソオクチルフェノールおよびノニルフェノール）のポリオキシエチレン誘導体およびヘキシトール無水物（例えばソルビタン）のモノ高级脂肪酸エステルのポリオキシエチレン誘導体である。好ましい分散剤はメチセルロース、ポリビニルアルコール、リグニンスルホン酸ナトリウム、高分子状アルキルナフタレン、スルホネート、ナフタレンスルホン酸ナトリウム、ポリメチレンビスナフタレンスルホネートおよび N-メチル-N（長鎖酸）タクリンナトリウムである。

水分散性粉末組成物は 1 種もしくはそれ以上の活性成分、不活性固体増量剤および 1 種

いは乳化液の形の組成物を得るために希釈剤、増量剤、担体および調整（コンディショニング）剤を含む補助薬剤と活性成分とを混合することにより調製される。従つて活性成分は微細に分割された固体、有機起源の液体、水、湿润剤、分散剤、乳化剤あるいはこれらの中いずれか適当な組み合せのような補助薬剤と共に使用されうる。経済上および便利さの点で活性成分が水溶性である場合特に、水が好ましい希釈剤である。

本発明の除草剤は、調整剤として 1 種あるいはそれ以上の表面活性剤を、水あるいは油中に容易に分散されうるようにするに充分な量で含有しているのが好ましい。除草剤中に表面活性剤を配合することはその効力を大いに高める。「表面活性剤」なる用語には湿润剤、分散剤、懸濁液および乳化剤が含まれる。陰イオン性、陽イオン性および非イオン性剤が等しく容易に使用されうる。

好ましい湿润剤はアルキルベンゼンおよび

もしくはそれ以上の湿润および分散剤を配合することによってつくられうる。不活性固体増量剤は通常天然粘土、タルケイイソウ土のような植物起源のものおよびシリカ等から導かれる合成鉱物である。かかる増量剤の例にはガオリナイト、アタブルガイド粘土および合成けい酸マグネシウムが含まれる。本発明の除草剤は通常 0.01 ~ 9.5 重量% の活性成分、約 0.2~5 ~ 2.5 重量% の湿润剤、約 0.2~5 ~ 2.5 重量% の分散剤および 0.5 ~ 約 9.5 重量% の不活性増量剤を含有しており、ここですべての % は全組成物の重量によるものである。もし必要ならば、約 0.1 ~ 2.0 重量部の不活性増量剤を腐蝕抑制剤あるいは消泡剤もしくはその両方で置換することができる。

水性懸濁液は分散剤の存在下に水不溶性の活性成分の水性スラリーと一緒に混合且つ粉碎して非常に微細に分割された粒子の濃厚スラリーを得ることにより調製されうる。生じ

る濃厚性懸濁液はその極端に小さい粒子寸法を特徴とし、従つて、希釈され且つ噴霧された場合被着は非常に均一であり、そして通常は0.01～9.5重量%の活性成分約0.25～2.5重量%の分散剤および約0.5～9.9.5重量%の水を含有している。

乳化しうる油は通常表面活性剤と共に水非混和性であるかもしくは部分的に水非混和性の溶液中における活性成分の溶液である。本発明の活性成分のための適当な溶液には炭化水素、水非混和性エーテル、エステルあるいはケトンが含まれる。乳化しうる油組成物は一般に約0.1～9.5部の活性成分、約1～5.0部の表面活性剤および約4～9.9部の溶液を含有しており、ここですべての部は乳化しうる油の総量に基づく重量による。

本発明の除草剤はまた他の添加物例えば肥料、植物毒性および植物生長調節剤、農薬等を補助剤として、またはそれらのいくつかの組合せにおいて含有しうるが、最大の効果を

物による。植物生長を制御するための葉面処理においては、活性成分は10アール当たり約1.8～2kgあるいはそれ以上の量で用いられる。水生植物の制御のための適用には、活性成分は水性媒質に基づいて約0.01ppm～約1000ppmの量で用いられる。植物毒作用もしくは除草作用上の制御のための有効量は全体的あるいは選択的制御に必要な量すなわち植物毒作用量もしくは除草作用量である。

本発明は特定の態様に関して記載されているが、それらの記述は本発明を限定するものではない。

以下、本発明を実施例を挙げて説明する。本発明における部は特にことわらないかぎり重量部である。また、1重量部と1容量部とは1gと1mlの割合に対応する。

実施例1

(3-ブロモプロビルホスホン酸ジエチルの合成)

あげるためにには本発明の除草剤を単独で用い或いで他の除草剤、肥料等を用いて処理することが好ましい。例えば、畑地は肥料、他の除草剤等で処理する前あるいは後あるいは本発明の除草剤を噴霧される。本発明の除草剤はまた他の物質例えば肥料、他の除草剤等と混合し、そして1回の使用で通用される。同時にもしも速やかに本発明の活性成分と組み合せて使用しうる化学薬品には例えば下記のようなトリアシン、尿素類、カーバメート類、アセトアミド類、アセトアニリド類、ウラシル類、酢酸類、フェノール類、チオールカーバメート類、トリアルコール類、安息香酸類、ニトリル類等がある。

植物に本発明の前記化合物の有効量を適用することが本発明を実施するために肝要である。用いられるべき活性成分の正確な量は植物に望まれる厄災(レンボンス)のみならず、植物種およびその成長段階のような他の因子、および降雨量ならびに使用される特定の化

1,3-ジクロムプロパン3.05部、亜リン酸トリエチル4.7.5部を500容量部のフラスコに仕込み、150℃で30分間攪拌し反応を行った。しかるのち、生成エチルプロマイドと過剰の1,3-ジクロムプロパンを追い出した。残渣分として、3-ブロモプロビルホスホン酸ジエチルが6.1.6部得られた。

主な赤外データは1270, 1240, 1060, 1030, 970cm⁻¹であった。

実施例2

(3-(N-ヒドロキシアミノ)プロビルホスホン酸ジエチル)

ヒドロキシアミン塩酸塩5.5.6部を水100容量部にとかし、氷冷して、水酸化ナトリウム3.2部を7.5容量部の水にとかしたものと加えた。つぎにメタノール7.5容量部を加えたのち、3-ブロモプロビルホスホン酸ジエチル2.5.5部を30分かけて液下した。更に3時間攪拌反応した。重曹でpH8にしたのち、ベンゼン150容量部で2回不純物を洗い水層をクロロホルム

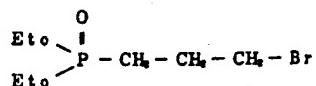
150容量部で3回抽出した。これを芒硝乾燥し、溶媒を追い出すと3-(N-ヒドロキシアミノ)プロピルホスホン酸ジエチルが7.0容量部得られた。

主な赤外データは、 ν_{max} 3350, 1240, 1170 cm^{-1} であつた。

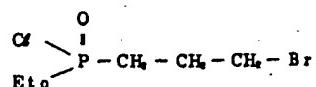
実施例3

(3-(N-ヒドロキシアミノ)プロピルホスホン酸の合成)

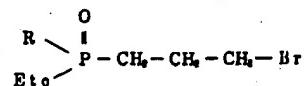
3-(N-ヒドロキシアミノ)プロピルホスホン酸ジエチル3.4.2容量部と濃塩酸150容量部とを5時間攪拌しながら反応した。アスピレーター-減圧下、水および塩酸を追い出した。残りの残渣に水50容量部と活性炭2.5部を加え、80°Cで2時間攪拌した。活性炭を離別したのち、濁液を35容量部まで濃縮し、25%アンモニア水でpH4とした。これにエタノール60容量部加えてかきまぜると白沈が生じ、減圧下で滤過、乾燥し、3-(N-ヒドロキシアミノ)プロピルホスホン酸14.2部を得た。



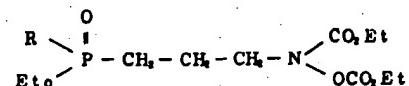
をつくり、これを5塩化リンでクロル化し。



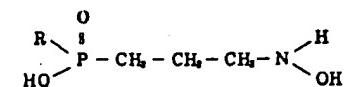
とし、これにR-I (R = ϕ , CH₃, Et) をグリニヤール(Grignard)反応で



としたのち、N-エトキシカルボニルオキシカルバミン酸エチルのカリウム塩と反応させ。



(R = ϕ , CH₃, Et) とし、これを加水分解し、



実施例4

[3-(N-ホルミル-N-ヒドロキシアミノ)プロピルホスホン酸・イソプロピルアミン塩の合成]

無水酢酸4.0容量部を0~5°Cで銀酸2.0容量部に加えたのち室温で10分攪拌し、45~50°Cで更に15分攪拌した。しかるのちこの液を0~5°Cとした。

この液に3-(N-ヒドロキシアミノ)プロピルホスホン酸3.3部を銀酸6.0容量部にとかしたものと20分かけて滴下し、室温でその後2時間反応させた。反応混合物を濃縮したのち、エタノールを40容量部加えて溶解し、氷冷したのち、イソプロピルアミン4.0容量部を加えて、約1/2に濃縮した。すると白色の結晶が析出し、滤過により標題の化合物を得たところ2.1部であつた。融点80~83°Cであつた。

実施例5, 6, 7

リン酸トリエチルとシブロムプロパンによりアルブゾフ(Arbusow)反応で

としたのち、これをギ酸によるホルミル化で、表-1のような性状の化合物を合成した。

表-1

化 合 物		
R	CHO	CH ₃
HO		-NH ₂ CH ₃
赤外データ(ν_{CO})		
-CH ₃	1650	
-C ₂ H ₅	1660	
-C ₃ H ₇	1630	

実施例8

実施例1~7を同様にして合成した化合物(表-2)の各々0.025部を水12.5部とアセトン12.5部の混合溶液に加え更に、膨脹剤としてSORPOL 2680(東邦化学社製)0.013部を加えた混合液をあらかじめ栽培したヒメジ

オン、アカザ、シロザ、ヤナギタデ、スペリヒュ、イスビュ、オオバコ、メヒシバ、ハマスゲの茎葉に500g/10m²の処理量になるように噴霧した後、さらに栽培を続け、各々の枯れ具合を肉眼で観察する方法により枯死実験を行つた。処理後3週間後の枯死度を表-3に記載した。枯死度すなわち、その枯れ具合を表わす指標としては、ほぼ健在な状態を0とし、全体がしおれ、またはクロロシスをおこし、枯死した状態を5とし、その間を5等分して中間の状態を表示する方法、いわゆる6段階法を用いて表わした。

なお、一は実験を行つていないものである。

表-2 評価化合物

化合物No	構造式
I	<chem>O=CN(O)C(COP(=O)(O)OC)C</chem> · イソプロピルアミン塩
II	<chem>O=CN(O)C(COP(=O)(O)OC)C</chem>
III	<chem>O=CN(O)C(COP(=O)(O)OC)C</chem> · イソプロピルアミン塩
IV	<chem>O=CN(O)C(COP(=O)(O)OC)C</chem> · イソプロピルアミン塩
V	<chem>O=CN(O)C(COP(=O)(O)OC)C</chem> · イソプロピルアミン塩
VI	<chem>O=CN(O)C(COP(=O)(O)OC)C</chem> · イソプロピルアミン塩
VII	<chem>O=CN(O)C(COP(=O)(O)OC)C</chem> · イソプロピルアミン塩
Ⅷ	<chem>O=CN(O)C(COP(=O)(O)OC)C</chem> · アンモニウム塩

表-3 評化結果

化合物No	枯死度									
	ヒメジョン	アカザ	シロザ	ヤナギタデ	スペリヒュ	イスビュ	オオバコ	ヒメシバ	ハマスゲ	
I	3	5	4	3	2	3	4	5	4	
II	1	3	3	1	1	2	1	2	1	
III	2	-	-	-	-	-	-	3	-	
IV	2	-	-	-	-	-	-	3	-	
V	2	3.5	4	-	-	2	3	3.5	-	
VI	1	3.5	2	-	2	-	2	2	-	
VII	1	4	4	3.5	1	2	4	4.5	3	
Ⅷ	3	5	5	3	3	4	4	5	4	